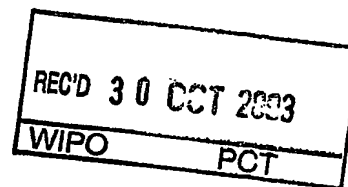


#2

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 44 088.3

Anmeldetag: 23. September 2002

Anmelder/Inhaber: Kalle GmbH & Co KG, Wiesbaden/DE

Bezeichnung: Mehrschichtige, schlauchförmige Nahrungsmittel-
Barrierehülle mit Transfereigenschaften

IPC: A 22 C, B 65 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 30. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Joost

Mehrschichtige, schlauchförmige Nahrungsmittel-Barrierehülle mit Transfer-
eigenschaften

5

Die Erfindung betrifft eine schlauchförmige Nahrungsmittelhülle mit Barriere-
wirkung für Sauerstoff und Wasserdampf, die 2 oder mehr Schichten aufweist
und in der Lage ist, einen Nahrungsmittelzusatzstoff aufzunehmen, zu speichern
und an das Füllgut abzugeben.

15

Nahrungsmittelhüllen der genannten Art sind prinzipiell bekannt. Das sind
beispielsweise Verpackungsfolien für Fleisch-, Wurst- oder Fischprodukte, die
mit einem Farbstoff und Stärke oder einem Stärkederivat als Farbstoffträger
versehen sind. Beim Erhitzen geht der Farbstoff dann zumindest teilweise auf
das Nahrungsmittel über (DE 296 00 547 U1). Bekannt ist auch eine
Verpackungsfolie für Nahrungsmittel, die auf der dem Nahrungsmittel zuge-
wandten Seite eine Schicht aufweist, die eine Geschmacks- bzw. Aroma-
komponente und ein Polysaccharid oder Protein als Bindemittel enthält (WO
98/31731; EP-A 986 957). Die Trägerschicht der Folie besteht dabei aus
Polyolefin, Polyester, Polyvinylidenchlorid (PVDC), Polyvinylchlorid (PVC) oder
Polystyrol.

20

In der JP-A 139401/2000 ist eine Folie offenbart, mit der sich Lebensmittelfarbe
auf Wurstbrät, Schinken oder ähnliche Nahrungsmittel übertragen läßt. Die Folie
weist dazu eine Beschichtung auf, die neben einem Lebensmittelfarbstoff noch
einen eßbaren Weichmacher, wie Glycerin, Sorbit oder Propylenglykol, enthält.

25

In der DE 198 46 305 A1 ist schließlich eine Barrierefolie aus Kunststoffmaterial
beschrieben, die Schichten auf Basis von Polyamid wie auch von Polyolefin
umfaßt und auf der Innenseite mit einer Lage aus einem gewebten, gewirkten
oder gestrickten, saugfähigen, mit Farb- oder Aromastoffen getränkten Material
verbunden ist. Beim Kochen oder Brühen werden diese Stoffe von der Innenlage

30

auf das Nahrungsmittel übertragen. Die saugfähige Innenlage ist dabei mit der Kunststoff-Barrierenhülle verklebt. Schlauchförmige Hüllen lassen sich aus der Folie durch Heißsiegeln oder Kleben herstellen.

- 5 Die nicht vorveröffentlichte DE 102 17 132 offenbart eine Nahrungsmittel-Doppelhülle, d.h. eine Hülle, die zwei übereinander liegende, nur in ihrem jeweiligen Anfangsbereich mechanisch miteinander verbundene Hüllen umfaßt. Dabei übernimmt die äußere Hülle im wesentlichen die Barrierefunktion und verleiht der Gesamtkonstruktion auch den überwiegenden Anteil an mechanischer Stabilität, während die innere Hülle als intermediärer Träger für einen Nahrungsmittelzusatzstoff dient.

- 15 Die bekannten schlauchförmigen Hüllen mit einem übertragbaren Nahrungsmittelzusatzstoff haben verschiedene Nachteile. Sie sind entweder nur nach sehr aufwendigen Verfahren herstellbar (das gilt beispielsweise für die Hülle mit der Innenlage aus einem saugfähigen Material) oder sie können den Nahrungsmittelzusatzstoff nicht in der gewünschten Menge speichern und übertragen.

- 20 Es besteht daher nach wie vor die Aufgabe, eine Nahrungsmittelhülle, vorzugsweise eine Wursthülle, zur Verfügung zu stellen, die besonders wenig durchlässig ist für Sauerstoff und Wasserdampf. Sie soll das Füllgut zuverlässig gegen das Eindringen von Keimen und Pilzen schützen. Darüber hinaus soll sie in der Lage sein, einen Nahrungsmittelzusatzstoff, insbesondere einen Farb-,
25 Geruchs-, Aroma- und/oder Dekorationsstoff, in einer besonders wirkungsvollen Menge aufzunehmen, zu speichern und diesen nach dem Befüllen im Zuge einer physikalischen und/oder thermischen Nachbehandlung (z.B. Brühen, Kochen oder Bedampfen) auf die Oberfläche und/oder auf das Volumen des Füllgutes (z.B. Brät, Wurstmasse, Fleischmasse) zu übertragen. Die Nahrungsmittelhülle

soll sich schließlich auch wirtschaftlich und betriebssicher, möglichst in kontinuierlich ablaufenden Verfahren, herstellen und verarbeiten lassen.

5 Die Aufgabe wird gelöst durch eine Innenschicht, die eine Matrix aus einem thermoplastischen Kunststoffmaterial und, verteilt darin, einen organischen Füllstoff umfaßt.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demgemäß eine mindestens zweischichtige, schlauchförmige Nahrungsmittelhülle mit Barrierewirkung für Sauerstoff und Wasserdampf, die in der Lage ist, einen Nahrungsmittel-

15 zuzusatzstoff aufzunehmen, zu speichern und an das Füllgut abzugeben und die dadurch gekennzeichnet ist, daß die innere, dem Nahrungsmittel zugewandte Schicht eine Matrix aus einem organischen, thermoplastischen Polymermaterial und, eingebettet darin, mindestens einen pulverförmigen organischen Füllstoff

20 umfaßt, der mindestens einen auf das Füllgut transferierbaren Nahrungsmittel-

25 zuzusatzstoff enthält. Der transferierbare Nahrungsmittelzusatzstoff ist dabei insbesondere ein Farb-, Geruchs-, Aroma- und/oder Dekorationsmedium.

30 Der organische Füllstoff quillt in einem Temperaturbereich von größer als 0°C bis zu weniger als 40°C unter Einwirkung fluider Systeme (z.B. wäßrige Systeme, wäßrige Lösungen oder Suspensionen, andere niederviskose Medien) zunächst unter Vergrößerung seines Volumens. Er nimmt auf diese Weise den transferierbaren Nahrungsmittelzusatzstoff auf und speichert ihn. Nach dem

35 Einfüllen des Lebensmittels löst er sich unter Einwirkung von Feuchtigkeit, Wasserdampf oder anderen Fluiden beim Erwärmen auf eine Temperatur im Bereich von mehr als 40°C bis zu weniger als 100°C zumindest partiell auf und überträgt die gespeicherten Zusatzstoffe auf das Nahrungsmittel. Geeignete

40 Füllstoffe sind besonders Naturstoffe, wie Carrageenan, Agar, Sojabohnen-Proteine, Johannisbrotkernmehl, native, destrukturierte und/oder modifizierte Stärken sowie Mischungen der vorgenannten Substanzen. Der organische

Füllstoff läßt sich beispielsweise im Zuge eines Compoundierprozesses unter Verwendung eines gleichsinnig drehenden, dichtkämmenden Zweischnckenextruders in eine Thermoplastschmelze einmischen.

- 5 Die zu wählende Partikelgröße des Füllstoffs (vor der Zugabe des transferierbaren Nahrungsmittelzusatzstoffs) hängt in erster Linie von der zu realisierenden Dicke der Füllstoffträgerschicht ab. Sie sollte für Schichtdicken s_F im Bereich von 60 bis 100 μm einen $d(0,5)$ -Wert von weniger als 20 μm aufweisen, was im allgemeinen durch eine Füllstoff-Fraktionierung erreicht werden kann. Für Schichtdicken im Bereich von 100 bis 200 μm darf der $d(0,5)$ -Wert durchaus auf 50 μm anwachsen. Je nach Materialart kann die Gestalt der einzelnen Füllstoffpartikel dabei von kugelförmig bis scheibenförmig, ellipsoid, nadelförmig oder auch unregelmäßig geformt variieren. Der Anteil des Füllstoffs beträgt zweckmäßig bis zu 60 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Innenschicht.

Der transferierbare Nahrungsmittelzusatzstoff ist unter technischen Normalbedingungen vorzugsweise flüssig. Besonders bevorzugt ist Flüssigrauch. Dabei kann es sich um einen natürlichen (d.h. einen sauren), einen im wesentlichen neutralen oder einen alkalisch gestellten Flüssigrauch handeln. Gegebenenfalls ist der Flüssigrauch von Teerbestandteilen befreit und/oder enthält Zusätze, insbesondere viskositätserhöhende Zusätze. Zu nennen als Additiv ist besonders Schellack, speziell Blätterschellack. Geeignete Flüssigrauchtypen sind kommerziell erhältlich. Weitere geeignete flüssige Medien sind Lösungen, speziell wäßrige Lösungen von Lebensmittelfarbstoffen. Verwendbar sind auch flüssiges Grillhähnchenaroma und ähnliche flüssige Aromen.

Der Anteil des transferierbaren Nahrungsmittelzusatzstoffs beträgt allgemein etwa 5 bis 150 Gew.-%, bevorzugt etwa 30 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des partikelförmigen Füllstoffs.

5 An die für die Innenschicht der Schlauchfolie einzusetzende Thermoplastmatrix werden folgende Anforderungen gestellt:

- Wasserdampfpermeationskoeffizient P_{H_2O} im Bereich von 3 bis 20 g/m² d;
- physiologische Unbedenklichkeit;
- Aufbereitungs- und Verarbeitungstemperatur des thermoplastischen Kunststoffs liegt im Bereich von 90 bis 180°C, bevorzugt von 110 bis 150 °C;
- Kristallitschmelztemperatur bzw. Fließtemperatur des thermoplastischen Kunststoffs beträgt etwa 80°C bis 110°C.

15

Unter Berücksichtigung aller dieser Kriterien erweist sich Ethylen/Vinylacetat-Copolymer (EVA) als besonders geeigneter Matrixwerkstoff für die Schlauchfolieninnenschicht. Jedoch sind auch andere Thermoplaste denkbar, welche die vorstehend formulierten Kriterien erfüllen. Von den Ethylen/Vinylacetat-Copolymeren (EVA) sind solche Typen bevorzugt, deren Vinylacetatanteil (VA-Anteil) zwischen 5 und 50 Gew.-%, insbesondere zwischen 15 und 40 Gew.-% beträgt. Mit zunehmendem VA-Gehalt wächst der Permeationskoeffizient P_{H_2O} für Wasserdampf überproportional an, was sich für das Systemverhalten als vorteilhaft erweist. Andererseits sinkt mit wachsendem VA-Gehalt die Kristallitschmelztemperatur ab, was für den angestrebten Einsatzzweck nachteilig ist. Bedingt durch diesen gegensätzlichen Eigenschaftsverlauf erweisen sich solche EVA-Typen als besonders geeignet, deren VA-Gehalt etwa zwischen 18 und 34 Gew.-% liegt. Ferner können auch Gemische von EVA-Typen mit VA-Gehalten von 18 und 34 Gew.-% als Thermoplastmatrizes Anwendung finden, wobei der EVA-Typ mit dem geringeren VA-Anteil im Überschuß vorhanden sein

25

30

soll. Eine prinzipielle Möglichkeit, auch EVA-Typen mit VA-Gehalten von mehr als 34 Gew.-% einzusetzen, ist weiter unten beschrieben.

5 Um eine gute Verbundhaftung zwischen der mit organischen Füllstoffen modifizierten Innenschicht und der sich in Radialrichtung anschließenden weiteren polymeren Funktionsschicht sicherzustellen, hat es sich als vorteilhaft erwiesen, der Polymermatrix im Zuge des Compoundierschrittes einen sog. Compatibilizer zuzumischen. Ein derartiger Compatibilizer, der in einem separaten Aufbereitungsschritt generiert wird, kann beispielsweise aus dem Innenschicht-Matrixmaterial bestehen, dem nach einer Peroxidradikalinitiierung zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,3 und 5 Gew.-%, Maleinsäureanhydrid oder ein alternatives Compatibilizermolekül (wie Glycidylmethacrylat, GMA) aufgepfropft wurden.

15 Sollen Ethylen/Vinylacetat-Copolymere (EVA) mit Vinylacetat-Gehalten von mehr als 34 Gew.-% verwendet werden, die hohe Werte beim Wasserdampfpermeations-Koeffizienten aufweisen, stehen diesem Bestreben zunächst die abgesenkten Kristallitschmelztemperaturen (weniger als 80°C) entgegen. So weist ein EVA-Typ mit einem VA-Gehalt von 40 Gew.-% eine Kristallitschmelztemperatur T_m von 50°C auf. Dieses Problem läßt sich dadurch lösen, daß dem Innenschicht-Matrixmaterial (z.B. EVA) in einem vorgeschalteten Compoundierschritt nach einer peroxidradikalischen EVA-Kettenaktivierung Organosilanmoleküle (z.B. Vinyltrimethoxysilan oder Vinyltriethoxysilan) aufgepfropft werden.

25 Nach dem Ausformen des gepfropften Innenschichtmaterials im thermoplastischen Zustand erfolgt unter Einwirkung von Wassermolekülen im Zuge einer Hydrolysereaktion eine Silanolbildung. Eine anschließende Kondensationsreaktion führt zu einer Vernetzung des Matrixmaterials im Festzustand. Durch die damit verbundene Ausbildung eines dreidimensionalen, kovalent verknüpften Raumnetzwerks können derartige Elastomere auch Temperaturen ausgesetzt

30 werden, die deutlich über der Schmelztemperatur T_m des als Ausgangsmaterial

verwendeten EVA-Typs liegen, ohne daß der Polymerwerkstoff zu fließen beginnt. Dieses Stoffverhalten resultiert aus dem genannten Vulkanisations-schritt.

5 Im einfachsten Fall können die in liquider bzw. wäßriger Form vorliegenden Farb-, Geruchs-, Aroma- und/oder Dekorationsmedien auf die mit dem Füllgut in Kontakt kommende Oberfläche der Schlauchinnenschicht aufgetragen werden. Derartige Fluide, Suspensionen oder Emulsionen werden von den Füllstoffpartikeln unter gleichzeitigem Quellen derselben aufgenommen und dort gespeichert. Nach dem Befüllen der Nahrungsmittelhüllen mit Brät, Wurst- oder Fleischmasse löst sich - ausgelöst durch einen Brüh- oder Bedampfungs-
10 prozeß - der organische Füllstoff, welcher die Farb-, Geruchs-, Aroma- und/oder Dekorationsmedien gespeichert enthält, zumindest partiell auf und überträgt seine Speicherstoffe auf die Oberfläche des Füllgutes.

15 Überraschend wurde gefunden, daß, bedingt durch die Füllstoff-Partikelgröße, die Übertragung außerordentlich gleichmäßig erfolgt. Als besonders vorteilhaft erweist sich, daß die physikalisch/thermische Nachbehandlung nicht zur Ausbildung eines Gelee-Absatzes zwischen Innenschichtoberfläche und Füllgut-
20 oberfläche führt.

Eine alternative, wirtschaftlich und prozeßtechnisch bevorzugte Lösung zur Integration des mindestens einen transferierbaren Nahrungsmittelzusatzstoffs in den jeweiligen organischen Füllstoff der Schlauchinnenschicht stellt sich wie
25 folgt dar:

Eine abgewogene Menge des pulverförmigen organischen Füllstoffs wird in einen Innenmischer verbracht. Durch die Rotation der Mischflügel des Mixers wird das Pulverbett fluidisiert. Mit einer Dosierpumpe wird das flüssige Farb-,
30 Geruchs-, Aroma- und/oder Dekorationsmedium, langsam dosierend, dem Füll-

5 stoffpulver zugeführt, bis eine vorgegebene Konzentration, bezogen auf den organischen Füllstoff, erreicht ist. Durch den dynamischen Mischvorgang bedingt, wird das flüssige Additiv vom Füllstoff aufgenommen, ohne daß ein Verklumpen des Füllstoffpulvers selbst bei hohen Flüssigkeitskonzentrationen eintritt. Die Flüssigkeitszugabemengen können, je nach Aufbau des Konzentrats, 5 bis 150 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Füllstoffmasse, betragen. Diese Gegebenheit ermöglicht ein genaues gravimetrisches Dosieren des beladenen Füllstoffs in den Zweischnellenextruder, in dem das homogene Einmischen des Füllstoffs in die Thermoplastmatrix erfolgt. Das Ergebnis ist ein gefülltes, bereits mit den Additiven beladenes Thermoplastsystem, das sich direkt auf einer Coextrusionsanlage zur Schlauchinnenschicht weiterverarbeiten läßt.

15 Die organische Füllstoffe enthaltende Innenschicht ist mit einer zweiten Schicht der Schlauchfolie fest verbunden, wobei die letztere vorzugsweise eine Schicht auf Basis von Polyolefin(en) ist und als Barrierschicht gegen Wasserdampf wirkt. Besonders geeignete Polyolefine sind Polyethylene (speziell PE-HD, PE-LD, PE-LLD) sowie Polypropylen-Homo- und -Copolymere. Darüber hinaus sind auch Ethylen/Octen- und Ethylen/Hexencopolymere verwendbar.

20 Damit eine feste Schichthaftung zwischen Polyolefin- und Coextrudat-Außen- und -Innenschicht zustande kommt, empfiehlt sich gleichfalls die Zugabe eines sog. Compatibilizers. Hierbei handelt es sich um ein artgleiches Polyolefin, das mit 0,3 bis 5% MAH grafted ist und in Zugabemengen zwischen 1 und 10%, bezogen auf das Polyolefin-Grundmaterial, zuaddiert wird.

25 Grundsätzlich ist es auch möglich, das gesamte Polyolefin, welches für die H₂O-Barrierschicht eingesetzt wird, im Zuge eines vorgeschalteten reaktiven Funktionalisierungsschrittes mit 0,2 bis 3% MAH oder äquivalenten Kopplungsmolekülen (z.B. GMA) zu grafted.

Als Sauerstoffbarriereschicht, die als eine dritte Schicht verwirklicht werden kann, empfiehlt sich eine Schicht auf Basis von Polyamiden. Aufgrund einzu-
haltender Massetemperaturobergrenzen sind Copolyamide (PA6/PA6.6) oder
PA12-Typen bevorzugt. Die auf die Polyolefinschicht aufgepfropften MAH-
Moleküle können an die Aminoendgruppen des Polyamids kovalent ankoppeln,
so daß dadurch eine intensive Schichthaftung zustande kommt, die durch die
zusätzliche Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen noch verstärkt wird.

Als Stütz- und Barrierschichtverbund für die mit organischen Füllstoffen ange-
reicherte Innenschicht kann auch ein Schichtverbund mit dem Aufbau PA/PO/PA
zur Anwendung kommen. Eine weitere Möglichkeit, die angestrebten Barriere-
und Stützeigenschaften zu erzielen und die Schichtenzahl limitiert zu halten,
besteht in der sogenannten Sperrschichttechnologie. Bei diesem Konzept
werden spezielle Polyamidgranulate einem Polyethylen oder Polypropylen
zugemischt, welche im Zuge laminarer Scherströmungsvorgänge zu dünnsten
Schichten ausgestrichen und als überlappende Sperrlamellen in die PO-Matrix
eingelagert werden. Derartige Labyrinthstrukturen bewirken eine deutliche
Verbesserung der Barriereigenschaften. Damit die Ausbildung festhaftender
PA-Sperrschichten gelingt und die Funktion des Labyrinth-Konzepts gewähr-
leistet ist, müssen in bezug auf Werkstoffauswahl und Rezeptierung einige
wichtige Grundforderungen erfüllt werden, die sich wie folgt umreißen lassen:

Die Fließtemperatur des als Barrierewerkstoff einzusetzenden niederkristallinen
Polyamids soll geringfügig unterhalb der Extrusionstemperatur (diese beträgt
allgemein 200 bis 215°C) des jeweiligen Polyolefins liegen. Polyamide mit einer
solchen Fließtemperatur sind beispielsweise PA 6/66-Copolyamide.

Zur Erhöhung der Wechselwirkungen zwischen Barriere- und Matrixschicht und
damit zur Ausbildung festhaftender Schichtstrukturen hat sich die Verwendung
eines Compatibilizers als zweckmäßig erwiesen, der Affinität zu den Polymeren

in beiden angrenzenden Schichten aufweist. Ein geeigneter Compatibilizer läßt sich beispielsweise herstellen durch Funktionalisieren eines in der Matrix eingesetzten Polyolefins mit Maleinsäureanhydrid (MAH). Durch peroxid-radikalische Aktivierung des Polyolefins und anschließendes Aufpfropfen von Maleinsäureanhydrid auf die Kettenradikale entsteht ein Verträglichkeits-
5 vermittler, der mit den Amino-Endgruppen der PA-Copolymere kovalente Bindungen eingehen und damit die Verträglichkeit und Haftfestigkeit der beiden Polymerkomponenten signifikant erhöht.

Mehrschichtfolienschläuche der vorbeschriebenen Art lassen sich in vorteilhafter Weise mit einem dem Fachmann an sich bekannten Schlauchfolien-Coextrusionsprozeß herstellen. Da aber die Innenschicht im Vergleich zu der PO- und PA-Schicht mit relativ niedrigen Massetemperaturen (Z.B. $T_M = 130^\circ\text{-}140^\circ\text{C}$) extrudiert werden muß, ist eine Wärmetrennung innerhalb des einzusetzenden
15 Coextrusionswerkzeugs unabdingbar notwendig.

Vor diesem Hintergrund haben sich Coextrusionswerkzeuge mit Scheibenwendelverteilersystemen als besonders vorteilhaft erwiesen, wobei zwischen den einzelnen Scheibenwendelverteilerplatten noch Wärmeisolier- bzw. Wärmedämmplatten zwischenschalten sind. Der Vorteil eines derartigen Konzeptes im Vergleich zu konventionellen auf zylindrische Dorne geschnittenen Wendelverteilersystemen besteht darin, daß jedem Verteilersystem ein diskretes, auf den jeweiligen Kunststoff abgestimmtes Temperaturprofil aufgeprägt werden kann. In Verbindung mit einer zusätzlichen Dorntemperierung ist damit eine
25 optimale thermische Prozeßführung möglich.

Die schlauchförmige Nahrungsmittelhülle gemäß der vorliegenden Erfindung eignet sich besonders als künstliche Wursthülle.

Die nachfolgenden Beispiele illustrieren die Erfindung. Prozente sind darin, soweit nicht anders angegeben oder aus dem Zusammenhang ersichtlich, Gewichtsprozente.

5 Beispiel 1:

Als Innenschicht-Matrixmaterial wurde ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymer (EVA), Typ [®]EVATANE 28-03 der Firma ATOChem mit einem VA-Gehalt von 28 % eingesetzt. In dieses wurde unter Verwendung eines Zweischncken-Extruders, Typ ZE 25 der Firma Berstorff unfraktioniertes Carrageenan-Pulver bei einer Aufbereitungstemperatur von 120 °C eincompoundiert. Der Masseanteil des EVA betrug 70 %, der des Füllstoffs 30 %. Bezogen auf den EVA-Gehalt des Compounds wurden noch 5 % eines Compatibilizers, Typ [®]Fusabond MC 190D (EVA gepfropft mit 5 % MAH) der Fa. DuPont Europe zuaddiert. Aus dem daraus resultierenden Granulat wurden mit Hilfe einer Folienblasanlage der Fa. Collin Schlauchfolien mit einer mittleren Foliendicke von 180 µm erzeugt. Auf die mit dem Füllgut in Kontakt kommende innere Oberfläche der Schlauchfolie wurde anschließend Flüssigrauch manuell aufgetragen. Der Flüssigrauch bestand aus

| | |
|--------|---|
| 33,0 % | einer 4%igen wäßrigen NaOH-Lösung, |
| 8,0 % | Schellack, |
| 7,0 % | eines alkalisch gestellten Flüssigrauchs von Zesti Smoke, |
| 48,9 % | Wasser, |
| 1,0 % | Alginat, |
| 1,0 % | Kieselerde, |
| 1,0 % | einer braunen Lebensmittelfarbe (Eurolake Brown HT) und |
| 0,1 % | Citral. |

Er wurde spontan von den inkorporierten Füllstoffpartikeln unter gleichzeitigem Quellen derselben aufgenommen und darin gespeichert.

5 Nach einer Lagerzeit von 3 bis 5 Tagen wurden Abschnitte der so präparierten Schlauchfolie mit Fleischwurstbrät gefüllt und dann bei 70 °C gebrüht. Durch den Brühvorgang wurde die Flüssigrauchfarbe und das Flüssigraucharoma durch partielles Lösen der Carrageenan-Partikel sehr gleichmäßig und nahezu vollständig auf das Brät übertragen. Die Proben waren frei von Geleeabsatz; die Hüllen ließen sich leicht vom Wurstbrät abziehen.

Beispiel 2:

15 Beispiel 1 wurde in der Weise abgewandelt, daß nunmehr das Matrixmaterial der Innenschicht aus einem EVA-Gemisch aus 45 % EVATANE, Typ 28-05 (VA-Gehalt: 28 %) und 55 % ELVAX, Typ 460 (VA-Gehalt: 18 %) der Fa. DuPont bestand. 70 % von diesem Gemisch wurden mit 30 % unfraktioniertem Carrageenan-Pulver versetzt und die resultierende Mischung mit Hilfe eines Zweischnecken-Extruders, Typ ZE 25, der Fa. Berstorff, unter Zugabe von 5 %
20 des Compatibilizers Fusabond MC 190 D (bezogen auf EVA-Gehalt) compoundiert. Die Schlauchfolienherstellung, die abschnittsweise Innenpräparation und Befüllung der Abschnitte erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben. Dank der rohstoffbedingten Anhebung der Kristallitschmelztemperatur des Matrixmaterials auf 87 °C konnten die Proben nunmehr bei 85 °C gebrüht werden, ohne daß die Hülle Schaden nahm oder beim Abziehen undefiniert zerriß. Durch die erhöhte Brühtemperatur reduzierte sich zum einen die Brühzeit, zum anderen wurde der Farb- und Aromastoff ohne jeden Geleeabsatz praktisch vollständig auf das Füllgut übertragen.

25 Beispiel 3:

In einem Innenmischer, Bauart Henschel, wurde Carrageenan-Pulver fluidisiert. Mit einer Membrandosierpumpe führte man dem Fluidmischer 80 % Flüssigrauch der beschriebenen Art, bezogen auf die eingebrachte Füllstoffmasse, zu. Der Flüssigrauch wurde von dem Carrageenan-Pulver spontan und ohne
30 Klumpenbildung aufgenommen. Als Ergebnis dieses Präparationsschritts erhielt

man ein „trockenes“ Pulver, das sich mit gravimetrischen Dosiereinrichtungen problemlos dosieren ließ. Das mit dem Flüssigrauch beaufschlagte Füllstoffpulver wurde zusammen mit dem im Beispiel 2 beschriebenen EVA-Gemisch dem Zweischnellen-Extruder, Typ ZE 25, zugeführt. Das Masseverhältnis von reinem Carrageenan-Pulver zu EVA-Gemisch lag bei 30 : 70. Zusätzlich zugegeben wurden wiederum 5 % des Compatibilizers [®]Fusabond MC 190 D (bezogen auf den EVA-Gehalt). Die Schlauchfolienherstellung und die Befüllung der Schlauchabschnitte erfolgte wie im Beispiel 1 beschrieben. Eine Präparation der Schlauchabschnitte durch manuelles Auftragen des Flüssigrauchs war nicht mehr erforderlich, da der Flüssigrauch bereits in ausreichender Menge im eincompoundierten Carrageenan-Pulver inkorporiert war. Bei einer Brühtemperatur von 85 °C wurde der Farb- und Aromastoff praktisch vollständig auf das Füllgut (Fleischwurstbrät) übertragen. Ein Geleeabsatz wurde nicht beobachtet. Die Hülle ließ sich zudem leicht abziehen, ohne dabei undefiniert zu zerreißen.

Beispiel 4:

Beispiel 3 wurde wiederholt mit der Abweichung, daß es sich bei dem im Fluidmischer mit Flüssigrauch präparierten Carrageenan-Pulver um einen fraktionierten Pulveransatz handelte, dessen d(0,5)-Wert aus der Partikelgrößenanalyse bei 16 µm lag. Die reduzierte mittlere Partikelgröße ermöglichte bei sonst identischem Gesamtsystemverhalten die Herstellung von Schlauchfolien mit einer geringeren Wandstärke (100 bis 110 µm).

Patentansprüche

1. Mindestens zweischichtige, schlauchförmige Nahrungsmittelhülle mit
Barrierewirkung für Sauerstoff und Wasserdampf, die in der Lage ist,
einen Nahrungsmittelzusatzstoff aufzunehmen, zu speichern und an das
Nahrungsmittel abzugeben, dadurch gekennzeichnet, daß die innere,
dem Lebensmittel zugewandte Schicht eine Matrix aus einem
organischen, thermoplastischen Polymermaterial und, eingebettet darin,
mindestens einen pulverförmigen organischen Füllstoff, umfaßt, der
mindestens einen auf das Füllgut transferierbaren Nahrungsmittel-
zusatzstoff enthält.
2. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
der Nahrungsmittelzusatzstoff ein transferierbares, bevorzugt flüssiges,
Farb-, Geruchs-, Aroma- und/oder Dekorationsmedium ist.
3. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß der pulverförmige organische Füllstoff den transferierbaren
Nahrungsmittelzusatzstoff unter Quellen in einem Temperaturbereich von
0 bis 40 °C aufnimmt und speichert und ihn dann unter partiellem Lösen
des organischen Füllstoffs bei einer Temperatur im Bereich von mehr als
40 °C bis 100 °C auf das Lebensmittel überträgt.
4. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet, daß der pulverförmige organische Füllstoff ein
Naturstoff ist, bevorzugt pulverförmiges Carrageenan, Agar, Sojabohnen-
Protein, Johannisbrotkernmehl, native, destrukturierte und/oder modi-
fizierte Stärke oder eine Mischung davon.

5. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Partikel des pulverförmigen organischen Füllstoffs vor der Zugabe des Nahrungsmittelzusatzstoffs bei einer Dicke der Füllstoffträgerschicht von 60 bis 100 μm einen $d(0,5)$ -Wert von weniger als 20 μm und bei einer Dicke der Füllstoffträgerschicht von 100 bis 200 μm einen $d(0,5)$ -Wert von weniger als 50 μm aufweisen.
6. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des pulverförmigen organischen Füllstoffs bis zu 60 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 45 Gew.-%, besonders bevorzugt 25 bis 35 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Innenschicht, beträgt.
7. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil des transferierbaren Nahrungsmittelzusatzstoffs 5 bis 150 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des partikelförmigen Füllstoffs, beträgt.
8. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der transferierbare Nahrungsmittelzusatzstoff ein Flüssigrauch ist.
9. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Innenschicht der Schlauchfolie eine Polymermatrix enthält, deren Wasserdampfpermeationskoeffizient $P_{\text{H}_2\text{O}}$ im Bereich von 3 bis 20 $\text{g/m}^2 \text{ d}$, liegt.
10. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Matrix ein Ethylen/Vinylacetat-Copolymer umfaßt.

11. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Vinylacetat-Einheiten in dem Ethylen/Vinylacetat-Copolymer 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 15 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 18 bis 34 Gew.-%, beträgt.

5

12. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Polymermatrix mindestens ein Compatibilizer zugemischt ist.

13. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Compatibilizer aus dem Innenschicht-Matrixmaterial besteht, dem nach einer Peroxidradikalinitierung zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,3 und 5 Gew.-% eines Compatibilizermoleküls aufgepfropft wurden.

15

14. Nahrungsmittelhülle gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Compatibilizer ein mit Maleinsäureanhydrid oder Glycidylmethacrylat gepfropftes Ethylen/Vinylacetat-Copolymer ist.

15. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß an die Füllstoffträgerschicht eine Schicht auf Basis von Polyolefin(en) angrenzt, die als Barrierschicht für Wasserdampf wirkt.

20

16. Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens eine Schicht auf Basis von Polyamid und/oder Copolyamid umfaßt, die als Barrierschicht für Sauerstoff wirkt.

25

17. Verwendung der Nahrungsmittelhülle gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16 als Wursthülle.

30

Zusammenfassung:

Mehrschichtige, schlauchförmige Nahrungsmittel-Barrierehüllen mit Transfer-
eigenschaften

5

Beschrieben ist eine schlauchförmige Nahrungsmittelhülle, insbesondere eine Wursthülle, die mindestens zwei Schichten umfaßt. Die innere, dem Lebensmittel zugewandte Schicht umfaßt eine Matrix aus einem organischen, thermoplastischen Polymermaterial und, eingebettet darin, einen pulverförmigen organischen Füllstoff, der einen auf das Füllgut transferierbaren Nahrungsmittelzusatzstoff enthält. Der organische Füllstoff ist bevorzugt ein Carrageenan-Pulver, der Nahrungsmittelzusatzstoff bevorzugt ein Flüssigrauch. Mindestens eine weitere Schicht hat Barriereigenschaften, d.h. sie weist eine geringe Durchlässigkeit für Wasserdampf und/oder Luftsauerstoff auf. Geeignet dafür sind insbesondere Schichten auf Basis von Polyolefin oder Polyamid.

15